



# 第十届全国大学生化学实验邀请赛

## 无机及分析化学实验试题

成绩：\_\_\_\_\_

阅卷人签名：\_\_\_\_\_

### 注意事项

1. 实验总分 100 分，竞赛时间为 6.5 小时，包括午餐及完成实验报告。请选手仔细阅读实验内容，合理安排时间。6.5 小时后每延长 5 分钟，扣 1 分。总延长时间不得超过 30 分钟。
2. 所有玻璃仪器均用纯水洗净并干燥。仪器设备清单置于实验台上，请选手开始实验前仔细检查所提供的仪器及设备，如有问题请及时向监考老师报告。
3. 实验时务必注意安全，规范操作，请穿着实验服、佩戴防护眼镜，必要时可使用乳胶手套。
4. 若操作失误，在开考一小时内，可向监考老师索取原料重做，但要扣 5 分。损坏仪器，按件扣 1 分。
5. 实验记录请记在实验报告指定的位置上，记在其它地方、未请监考老师签字确认、或原始数据记录错误，修改前未经监考老师签字确认，均按无效处理。伪造数据者取消竞赛资格。
6. 实验报告书写要规范整洁，实验完成后将实验报告交给监考老师，并请监考老师签字确认（包括实验记录和问题回答）。
7. 实验结束后，请将产品放入指定的回收瓶中，并按要求将固体和液体废弃物分类回收、整理实验台、清洗仪器、并将所用器材归还原处（不计入考试时间），征得监考教师允许后方可离开。

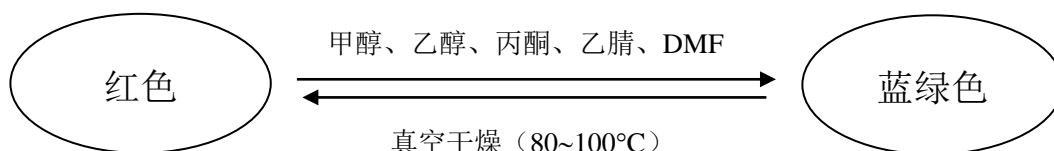
题  
答  
勿  
请  
内  
线  
订  
装

选手号：\_\_\_\_\_

# 配合物 $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{en})(\text{acac})]\text{BPh}_4$ 的合成及其溶剂/热致变色行为研究

## 一、配合物 $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{en})(\text{acac})]\text{BPh}_4$ 简介

利用乙酰丙酮和  $N,N,N'$ -三甲基乙二胺配体可合成红色的 $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{en})(\text{acac})]\text{BPh}_4$  配合物，该配合物具有溶剂和热致变色效应。将它与具有层状结构的 SAP（皂石）或高分子聚合物 Nafion（一种全氟磺酸聚合物）等材料混合，并经适当处理，可以制得有机溶剂识别材料（固体颗粒物或薄膜）。例如：将此材料浸入二氯甲烷、乙醚等溶剂中，材料保持红色不变；但将此材料放入甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、DMF 等溶剂中，材料则由红色变为蓝绿色；将变为蓝绿色的材料放入真空烘箱中加热干燥（80~100°C），材料又变为红色。这类材料在一些特定溶剂的便捷检测过程中，颜色变化显著，肉眼可识别，且变化可逆，在环境、工业生产等方面具有一定的应用价值。



## 二、试剂及仪器

### 1. 有关试剂及其性质

试剂名称	相对分子质量	规格/浓度	性质	存放位置
六水合硝酸镍	290.81	A.R.	绿色单斜结晶，有吸湿性。在干燥空气中稍风化。溶于水、溶于乙醇。	公用试剂台
乙酰丙酮乙醇溶液	100.13	4.0 mol·L <sup>-1</sup>	无色透明液体	实验台
$N,N,N'$ -三甲基乙二胺乙醇溶液	102.18	4.0 mol·L <sup>-1</sup>	无色透明液体	实验台
碳酸钠	105.99	A.R.	易溶于水，其水溶液呈碱性	公用试剂台
四苯硼钠	342.24	A.R.	对光敏感。200°C 以下稳定。易溶于水、无水乙醇、甲醇和丙酮，微溶于乙醚和氯仿，几乎不溶于石油醚。在水溶液中逐渐分解而浑浊。	公用试剂台
锌（基准物质）	65.38	A.R.	蓝白色金属。化学性质活泼	干燥器

乙二胺四乙酸二钠溶液	372.24	0.01 mol·L <sup>-1</sup>	无色液体	实验台
二甲酚橙溶液		0.2 %	指示剂	实验台
HCl 溶液		6 mol·L <sup>-1</sup>	无色液体，有腐蚀性	实验台
HCl 溶液		2 mol·L <sup>-1</sup>	无色液体，有腐蚀性	公用试剂台
六次甲基四胺溶液		30%		实验台
无水乙醇	46.07	A.R.	无色透明液体，无毒，具有特殊香味。易燃。沸点：78.3°C。与水以任意比互溶。能与氯仿、乙醚、甲醇、丙酮和其他多数有机溶剂混溶。	实验台
二氯甲烷	84.93	A.R.	无色透明液体，有刺激性气味。沸点：39.8°C。微溶于水，溶于乙醇和乙醚。	实验台
石油醚 (60~90°C)		A.R.	无色透明液体。溶于低碳醇、苯、氯仿和油类，微溶于水。	通风橱
乙腈		A.R.	无色透明液体，有类似醚的异香。沸点：81-82°C。可与水、甲醇、醋酸甲酯、丙酮、乙醚、氯仿、四氯化碳和氯乙烯混溶。	实验台
乙醇-水		$V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$		实验台
二氯甲烷-石油醚 (60~90°C)		$V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 2$		实验台
pH 试纸		1~14		实验台
精密 pH 试纸		5.4~7.0		实验台

## 2. 仪器

### 个人仪器：

磁力搅拌器	烧瓶夹	冷凝管夹	十字夹
铁架台	瓶托	移液枪盒	白瓷盘
圆底烧瓶 (50 mL, 2 个)	玻璃漏斗 (6 cm, 3 个)	固体漏斗 (19#, 1 个)	
吸滤瓶 (250 mL, 1 个)	布氏漏斗 (6 cm, 1 个)	瓷滴板 (白, 6 孔, 1 个)	

锥形瓶 (150 mL, 1 个; 250 mL, 3 个)	磨口塞 (14#, 1 个; 19#, 1 个)	
烧杯 (50 mL, 1 个; 100 mL, 2 个; 400 mL, 1 个)	球形冷凝管 (19#)	
量筒 (50 mL, 1 个; 100 mL, 1 个)	量杯 (10 mL, 4 个; 25 mL, 2 个)	
培养皿 (6 cm, 1 套)	表面皿 (7 cm, 2 个)	
容量瓶 (250 mL/14#, 1 个)	比色管 (10/25 mL, 2 根)	
胖肚移液管 (25 mL, 1 支)	滴定管 (50 mL, 2 支)	
称量瓶 (25×40 mm, 1 个)	干燥器 (15 cm, 1 个)	
滴管 (4 支)	玻棒 (4 支)	洗瓶 (1 个)
搅拌磁子 (2 个)	镍匙 (2 把)	漏斗板 (1 个)

工具箱 (含洗耳球、镊子、剪刀、标签纸、记号笔、棉花、滤纸 (中速、慢速)、乳胶手套、纱手套、一次性手套、护目镜)

### 公用仪器:

称量纸      移液枪 (1 mL, 每人 1 支, 置于移液枪架上)  
 循环水泵    旋转蒸发仪      低温浴槽      烘箱      吸磁棒 (每个实验室 2 根)  
 紫外-可见光谱仪 (4 楼)

## 三、实验步骤

### 1. Ni(II)配合物 ([Ni(Me<sub>3</sub>en)(acac)]BPh<sub>4</sub>) 的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.87 g 六水合硝酸镍 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 3.0 mmol, **称重之前用滤纸尽可能将样品表面吸干**) 和 15 mL 无水乙醇, 搅拌溶解后, 依次加入 0.75 mL 乙酰丙酮 (Hacac) 乙醇溶液 (4.0 mol·L<sup>-1</sup>, 3.0 mmol, **用移液枪取**)、0.16 g 碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.5 mmol) 和 0.75 mL *N,N,N'*-三甲基乙二胺 (Me<sub>3</sub>en) 乙醇溶液 (4.0 mol·L<sup>-1</sup>, 3.0 mmol, **用移液枪取**), 继续搅拌 30 分钟。常压过滤, 将溶液减压旋蒸至近干, 将残留物溶解在 20 mL 二氯甲烷中, 加入 1.44 g 四苯硼钠 (NaBPh<sub>4</sub>, 4.2 mmol), 反应 30 分钟。之后, 用慢速定性折叠滤纸过滤, 并在滤液中加入石油醚 (60~90°C) 至产品析出 ( $V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 1 \sim 2$ )。减压抽滤, 依次用乙醇-水的混合溶剂 ( $V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$ )、无水乙醇、二氯甲烷-石油醚 (60~90°C) 的混合溶剂 ( $V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 2$ ) 洗涤, 抽干。将此产品转移至培养皿中, 置于 80°C 烘箱中干燥 30 分钟, 称重, 计算产率。

### 2. Ni(II)配合物中 Ni(II)含量的测定

#### (1) 锌标准溶液的配制

准确称取 0.15~0.17 g 金属锌, 放入 100 mL 烧杯中, 加入 5 mL 6 mol·L<sup>-1</sup> HCl (必要时可微热)。待锌溶解完全后, 加入适量去离子水稀释, 定量转移至 250 mL 容量瓶中, 定容。

计算锌标准溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

## (2) EDTA 溶液的标定

准确吸取两份 25.00 mL 上述锌标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 去离子水,3~4 滴 0.2%二甲酚橙指示剂, 然后加入 10 mL 30%六次甲基四胺溶液。用  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯黄色,即为终点,记录读数。

计算 EDTA 溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 及相对偏差。

如有必要,可再重复标定一份。如测 3 份,则需计算样本标准偏差  $s$  值及统计量  $T$  值。

## (3) Ni(II)含量的测定

准确称取 0.10~0.12 g 产品两份于 250 mL 锥形瓶中,用 20 mL 乙醇溶解后(若不溶,可稍加热),准确加入 38~40 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 标准溶液,放置 5 分钟。然后加入 5 mL 30%六次甲基四胺溶液,调节溶液  $\text{pH}$  值为 5.8~6.2(用  $\text{pH}$  试纸检验溶液的  $\text{pH}$  值)。以 0.2%二甲酚橙溶液作指示剂(3~4 滴),用  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  锌标准溶液滴定至溶液变为紫红色,即为终点,记录读数。

计算 Ni(II)的百分含量,及相对偏差。

## 3. Ni(II)配合物溶剂变色现象及 UV-vis 吸收光谱表征

在 10/25 mL 比色管中,分别以二氯甲烷和乙腈为溶剂,配制浓度约为  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (二氯甲烷为溶剂)和  $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (乙腈为溶剂)的 Ni(II)配合物溶液各 10 mL,观察溶液颜色,并测定其 UV-vis 吸收光谱(波长测定范围: 400~750 nm)。给出每份溶液的最大吸收波长 ( $\lambda_{\text{max}}$ )。

## 4. Ni(II)配合物的热致变色现象

取约 5 mg Ni(II)配合物(约 1/3 镍匙)于白色瓷滴板中,滴入 1~2 滴无水乙腈,待溶剂挥发完后,观察样品颜色。然后,将其置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中 10 分钟,再次观察样品颜色。

## 四、思考题

1. 画出配合物  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{en})(\text{acac})]\text{BPh}_4$  中配阳离子的结构简图,并从配合物晶体场理论解释为什么具有这样的结构。
2. 结合实验步骤 3 和 4 所观测到的现象,解释 Ni(II)配合物具有溶剂和热致变色现象的原因。
3. 配位滴定是测定金属离子含量常用的方法之一,试至少列举两种其它定量测定 Ni(II)含量的方法。